

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie životního prostředí



Pavla Zurynková

SPEKTROMETRICKÉ STANOVENÍ VYBRANÝCH KOVŮ JAKO POLUTANTŮ VE VZORCÍCH Z OBLASTI STARÉ EKOLOGICKÉ ZÁTĚŽE

Spectrometric Determination of Selected Metals in the
Samples from Old Ecological Burden Area

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Jan Kratzer, Ph.D.

Praha, 2014

Tato bakalářská práce vznikla na Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i., na detašovaném pracovišti Oddělení stopové prvkové analýzy v Praze.

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Tato práce byla finančně podporována výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i. (projekt RVO:68081715) a programem podpory regionální spolupráce krajů a ústavů AV ČR (projekt č. R200311406). Konzultanty této práce byli RNDr. Václav Červený, Ph.D. a RNDr. Tomáš Matoušek, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 4. srpna 2014

Podpis

Abstrakt a klíčová slova

Abstrakt:

Tato bakalářská práce se zabývá studiem znečištění těžkými kovy v oblasti města Králíky v Pardubickém kraji. Na tomto místě se nacházela továrna Tesla a také skládka nebezpečného odpadu. Analyzovány byly vzorky půd z okolí místa bývalé skládky a vzorky sedimentů odebrané po toku řeky Tiché Orlice a Králického potoka. Ve vzorcích půd a sedimentů byly s využitím hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem stanoveny celkové obsahy rtuti, kadmia, olova, chromu, niklu, mědi a arsenu. Celkový obsah rtuti byl také stanoven pomocí jednoúčelového atomového absorpčního spektrometru AMA-254. Před vlastní analýzou reálných vzorků byla provedena optimalizace podmínek loužení studovaných prvků. V místě původní skládky byly ve vzorcích půd zjištěny značně zvýšené obsahy rtuti, kadmia, olova, niklu a mědi. V sedimentech byly naměřeny zvýšené koncentrace rtuti, kadmia, olova, chromu, niklu a mědi. Největší znečištění bylo nalezeno přímo u výtoku z areálu bývalé Tesly a nynější úpravny kovů ve městě Králíky. U zbylých vzorků se koncentrace těžkých kovů dále po toku snižovaly.

Klíčová slova:

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, atomová absorpční spektrometrie, těžké kovy, ekologická zátěž

Abstract:

This bachelor thesis is focused on heavy metals pollution in the Králíky town and its vicinity, located in the Pardubice region. This region was selected because there had been a Tesla factory producing fluorescent lamps. Moreover, there is also a waste disposal of the fluorescent lamps wasters and other dangerous waste located about two kilometers far from the former factory. Soil samples from the waste disposal area as well as river sediment, samples taken in the Tichá Orlice river and the Králícký brook have been analyzed. Mercury, cadmium, lead, chromium, nickel, copper and arsenic levels in the samples were measured by inductively coupled plasma – mass spectrometry. The total mercury content has also been measured with single-purpose atomic absorption spectrometer AMA-254. An optimization of leaching conditions of the elements was performed prior the analysis of the samples employing certified reference material. High levels of mercury, cadmium, lead, chromium, nickel and copper have been found in the waste disposal area. Regarding the sediment samples the highest levels of pollution have been detected near outfall of the sewage water from the industrial area in the Králíky town (former Tesla factory and recent metal plating industry). The concentration of heavy metals in other sediment samples decreased along the Tichá Orlice river stream.

Key words:

Inductively coupled plasma – mass spectrometry, atomic absorption spectrometry, heavy metals, ecological burden

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli RNDr. Janu Kratzerovi, Ph.D. za odborné vedení, vstřícnost, trpělivost, ochotu a za poskytnuté rady a připomínky. Dále bych chtěla poděkovat svým konzultantům RNDr. Tomáši Matouškovi, Ph.D. a RNDr. Václavu Červenému, Ph.D. za odbornou pomoc. Poděkování také patří všem ostatním pracovníkům na oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i.

Obsah

1	ÚVOD	9
1.1	Cíle bakalářské práce	9
2	TEORETICKÁ ČÁST	11
2.1	Těžké kovy v sedimentech a půdách	11
2.1.1	Charakteristika těžkých kovů	11
2.1.2	Biodostupnost a mobilita	12
2.1.3	Sorpce	13
2.1.4	Těžké kovy v sedimentech	13
2.1.5	Těžké kovy v půdách	14
2.2	Charakteristika vybraných kovů	15
2.2.1	Kadmium	15
2.2.2	Arsen	15
2.2.3	Olovo	16
2.2.4	Rtuť	17
2.2.5	Nikl	18
2.2.6	Chrom	18
2.2.7	Měď	18
2.3	Limitní obsahy vybraných rizikových prvků v sedimentech a půdách v ČR	19
2.3.1	Limitní hodnoty rizikových prvků v sedimentech	19
2.3.2	Limitní hodnoty rizikových prvků v půdách	20
2.4	Metody stanovení těžkých kovů v sedimentech a půdách	20
2.4.1	Atomová absorpční spektrometrie	21
2.4.1.1	Termooxidační metoda (AMA 254)	21
2.4.2	Atomová fluorescenční spektrometrie	22
2.4.3	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	22
2.4.4	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	23
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
3.1	Analyzované vzorky	25
3.2	Použité chemikálie	26
3.3	Přístroje a pomůcky	27
3.4	Postupy měření	27
3.4.1	Atomový absorpční spektrometr (AMA-254)	27
3.4.2	Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem	28
3.5	Zpracování naměřených dat	29
3.5.1	Zpracování signálu a software	29
3.5.2	Statistické vyhodnocení výsledků	29
4	VÝSLEDKY A DISKUSE	33
4.1	Výsledky analýz CRM	33

4.1.1	Stanovení rtuti metodou AMA-254	33
4.1.2	Stanovení vybraných kovů metodou ICP-MS	33
4.1.2.1	Vliv navážky.....	34
4.1.2.2	Vliv doby loužení	35
4.1.2.3	Vliv sušení	36
4.1.2.4	Vliv doby skladování výluhu	37
4.1.2.5	Porovnání nalezených a certifikovaných hodnot.....	38
4.2	Výsledky analýz vzorků sedimentu	39
4.2.1	Stanovení rtuti metodou AMA-254	39
4.2.2	Stanovení vybraných kovů metodou ICP-MS	40
4.3	Výsledky analýz vzorků půdy.....	41
4.3.1	Stanovení rtuti metodou AMA-254	41
4.3.2	Stanovení vybraných kovů metodou ICP-MS	42
4.4	Porovnání výsledků analýz rtuti mezi metodami AMA-254 a ICP-MS.....	42
5	ZÁVĚR.....	44
	LITERATURA	46

Seznam zkratek a symbolů

A	absorbance
AAS	atomová absorpční spektrometrie
AMA 254	jednoúčelový atomový absorpční spektrometr pro stanovení rtuti
c	koncentrace
CRM	certifikovaný referenční materiál
ČOV	čistírna odpadních vod
ε	atomový absorpční koeficient
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
M	jednotka koncentrace odpovídající 1 mol/dm ³
m/z	poměr hmotnost/náboj
n	počet měření
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity oxoniových iontů
WHO	Světová zdravotnická organizace

1 ÚVOD

Velkým problémem současnosti je kontaminace životního prostředí kovy, zejména těmi těžkými, jelikož ty patří spolu se svými sloučeninami mezi nejtoxičtější a nejedovatější látky. Je možné je nalézt ve všech složkách životního prostředí včetně potravního řetězce. Charakteristická je jejich schopnost bioakumulace v živočišných i rostlinných tkáních a biologická neodbouratelnost. Těžké kovy mohou způsobovat nejrůznější onemocnění, jež mohou vést až k smrti.

Ačkoli jsou některé kovy esenciální, tj. pro živé organismy nezbytné, obecně platí, že je jejich nedostatek i přebytek škodlivý. Hlavními zdroji kontaminace jsou především škodliviny pocházející z průmyslové a energetické výroby, z domácností, ze spalování fosilních paliv, zemědělské produkce a těžby. Z výše uvedeného je zřejmé, že monitorování kovů je důležitou součástí ochrany životního prostředí.

1.1 Cíle bakalářské práce

Tato bakalářská práce je pokračováním a rozšířením dlouhodobého projektu monitorování obsahu rtuti v okolí města Králíky v Pardubickém kraji. Od 70. let až do roku 1990 zde působila výrobná zářivka Tesla Králíky, jež byla zdrojem znečištění. V blízkém okolí, u pěchotního srubu K-S 17 v katastru obce Dolní Lipka, se nachází také skládka, na kterou byly ukládány odpady z Tesly Králíky i z přidružených galvanických výrob.

Hlavním cílem této práce bylo zjistit celkové obsahy vybraných kovů (Hg, Cd, Pb, Cr, Ni, Cu a As) ve vzorcích půd a sedimentů z okolí města Králíky. Stanovení byla provedena pomocí hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem a jednoúčelového atomového absorpčního spektrometru pro stanovení rtuti AMA-254. Dalšími cíli této bakalářské práce bylo:

1. Optimalizovat podmínky loužení vybraných prvků z certifikovaného referenčního materiálu.
2. Ověřit správnost zvolených metod analýzou certifikovaného referenčního materiálu.

3. Zhodnotit zjištěné koncentrace polutantů v místě skládky a v podélném profilu toku řeky Tiché Orlice.
4. Potvrdit zdroje znečištění v oblasti města Králíky.
5. Porovnat výsledky stanovení rtuti dvěma spektrometrickými metodami.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Těžké kovy v sedimentech a půdách

2.1.1 Charakteristika těžkých kovů

Těžké kovy jsou obecně definovány jako kovy, jejichž specifická hmotnost je vyšší než 5 g.cm^{-3} . Jedná se o kovové prvky, které mohou i při nízkých koncentracích působit toxicky [1], [2], [3]. Ekotoxikologické názvosloví upřednostňuje v případě kovů nebezpečných pro životní prostředí termín těžké kovy [3]. Mezi těžké kovy patří především olovo, kadmium, rtuť, zinek, chrom, měď, železo, nikl a polokovy arsen a selen [2], [3].

Je známo, že ve stopových koncentracích je mnoho kovů nezbytných pro život. Tyto kovy, mezi které patří například měď, železo či chrom označujeme jako kovy esenciální. Esenciální kovy se vyskytují například jako součást některých enzymů [3]. U velmi nízkých, stejně tak jako u velmi vysokých koncentrací, dochází k negativním účinkům na zdraví i životní prostředí [3], [4].

Těžké kovy patří mezi nejstarší známé toxické látky. Existují například záznamy o hojném používání olova již v dobách antiky [1], [3]. Těžké kovy dlouhodobě setrvávají v životním prostředí, jsou tedy perzistentní [2]. Charakteristická je také jejich schopnost bioakumulace [3], [4].

V nízkých koncentracích jsou přirozenou součástí všech ekosystémů [2], [3], [5]. V ekosystémech se koloběh kovů řídí biogeochemickými cykly a prostřednictvím těchto cyklů pak vstupují do živých organismů [3], [5]. Distribuce je výsledkem přírodních procesů a antropogenní činnosti [2], [5]. Mezi přírodní zdroje těžkých kovů patří například sopečná činnost, bakteriální činnost či eroze [5]. Antropogenní zdroje zahrnují především: spalování fosilních paliv, průmysl chemický, barvířský a papírenský, výrobu metalurgickou a energetickou, povrchovou úpravu kovů a používání agrochemikálií [3], [6].

Prvním orientačním kritériem pro hodnocení stavu složek životního prostředí je stanovení celkového obsahu daného polutantu, v daném případě stanovení koncentrace těžkých kovů. Míru nebezpečnosti lze pak podrobněji hodnotit dalšími parametry, jako jsou např. biodostupnost a mobilita polutantu, které jsou popsány v další kapitole. V rámci této bakalářské práce byly stanovovány pouze celkové koncentrace těžkých kovů v říčním sedimentu a materiálu skládky, biodostupnost a mobilita hodnoceny nebyly.

2.1.2 Biodostupnost a mobilita

V ekotoxikologii je biodostupnost definována jako množství chemické látky v životním prostředí, schopné pronikat do živých organismů a uvnitř těchto organismů, se účastnit různých biologických procesů. Obecně je možné biodostupnost charakterizovat jako míru interakce látky s živým organismem [7]. Zásadním krokem pro vstup kovů do potravního řetězce, je transport kovů z půdy do kořenového systému rostlin. Tento významný krok je určen koncentrací kovů v půdním roztoku a je řízen fyzikálními a chemickými podmínkami dané lokality. Celková koncentrace daného kovu nemusí dobře charakterizovat jeho biologickou dostupnost, ta je dána především příslušnou formou, ve které se kov vyskytuje [8].

Biodostupnost závisí kromě celkové koncentrace a formy kovu také na pH, teplotě, redoxnímu potenciálu, celkovém obsahu organické hmoty, celkovém obsahu suspendovaných částic, na množství vody a také na rychlosti toku [7], [8].

Mobilita neboli schopnost kovů pronikat do různých složek životního prostředí závisí na formě daného kovu a také vlastnostech půdy jakými jsou obsah a kvalita organické hmoty, půdní reakce a hodnota pH půdy, sorpční kapacita, minerální složení půdy, množství humusu a jílu, činnost mikroorganismů a typ kontaminace [8].

Pro odhad mobility těžkých kovů v půdách a sedimentech je důležité zjistit jejich obsah v půdním roztoku, neboli určit vyluhovatelnost ze vzorku. Tento krok se provádí pomocí různých extrakčních činidel [9]. Mobilita kovů úzce souvisí se sorpcí na pevné částice [8].

2.1.3 Sorpce

Sorpce je možno charakterizovat jako schopnost látky vázat se na pevné částice půd a sedimentů. Sorpce je obecný termín, který se používá pro adsorpci i absorpci. Adsorpce je proces, při kterém se látka váže a kumuluje na povrchu částic. Absorpci lze naopak popsat jako schopnost látky pronikat a kumulovat se uvnitř částic [10].

Efektivitu sorpce výrazně ovlivňuje hodnota pH prostředí. Při nízkých hodnotách pH je sorpce kationtů kovů nízká (dochází ke kompetici sorpčních míst protony) [8]. Ve vodních ekosystémech může pokles pH vyvolat desorpci kovů, které pak přecházejí do vodné fáze sedimentů [11]. Podstatný vliv na sorpci kovů má také charakter interakcí s minerálním povrchem. Ion může být na minerální povrch vázán slabou elektrostatickou silou. Při této sorpci, která je označována jako adsorpce, nedochází ke vzniku žádné chemické vazby mezi iontem a minerálním povrchem, ionty se mohou snadno desorbovat. Tato sorpce je rychlá a vratná. Prostřednictvím kovalentních vazeb dochází k chemisorpci. Při chemisorpci je vazba iontů relativně silná a obtížně desorbovatelná. Sorpce je pomalejší a může být i nevratná [8].

Sorpce je závislá zejména na pH, iontové síle, dostupnosti a reaktivitě sorpčních míst, chemické struktury polutantu či typu půdního materiálu [8], [10]. Jednotlivé typy půd se liší svou sorpční kapacitou. Vysokou sorpční kapacitu mají například jílové materiály [8].

2.1.4 Těžké kovy v sedimentech

Vodní sedimenty i půda představují heterogenní systém obsahující organickou i anorganickou hmotu a to živou i neživou [9]. Znečištění vodních ekosystémů těžkými kovy se stává celosvětovým problémem [11], [12]. Kovy se v řekách a potocích vyskytují buď jako rozpuštěné látky (z hlediska kontaminace životního prostředí je tato forma nebezpečnější), nebo jako součást sedimentů [2].

Obsah toxických kovů v sedimentech charakterizuje celkovou kontaminaci dané lokality lépe než obsah těchto kovů ve vodě [9].

Vlivem přírodních procesů, mezi které patří například zvětrávání hornin, se ve vodním prostředí vždy vyskytují převážně stopová množství těžkých kovů.

Hlavním zdrojem znečištění vodních ekosystémů jsou však antropogenní zdroje jako spalování fosilních paliv či vypouštění průmyslových a odpadních vod [11], [12].

Záchyt kovů je umožněn zejména díky vysokému obsahu organické hmoty v sedimentech, velkému obsahu minerálních částic a prostřednictvím specifických mikrobiálních procesů probíhajících v anaerobním prostředí.

V sedimentech se vyskytují mikrobiální anaerobní společenstva umožňující rozklad organických látek za současné redukce síranů na sulfidy. Vzniklé sulfidy pak snadno vytváří nerozpustné sulfidy kovů. Tento jev se také projevuje vzestupem hodnoty pH. Alkalizace vodního prostředí vede k záchytu a imobilizaci polutantů.

Techniky pro dekontaminaci je možné rozdělit do dvou skupin. První skupina se zaměřuje na imobilizaci polutantů. Cílem druhé skupiny je mobilizace polutantů a jejich odstranění ze sedimentu. Dekontaminační techniky se provádějí buď v místě výskytu znečištění (techniky in situ, např. metoda propírání sedimentu) nebo mimo znečištěnou oblast (techniky ex situ např. metoda vakuové destilace) [11].

2.1.5 Těžké kovy v půdách

Vlivem celosvětové kontaminace životního prostředí dochází k nárůstu koncentrace těžkých kovů také v půdním ekosystému. Kontaminovaná půda se stává zdrojem znečištění všech složek životního prostředí včetně potravního řetězce [8].

V půdním prostředí se kovy přirozeně vyskytují zejména ve stopových koncentracích. Do půdy se kovy dostávají zvětráváním matečné horniny [8], [13]. Zdrojem kontaminace půd jsou velká množství znečišťujících látek, jež pocházejí například z elektrárenských komínů, automobilové dopravy, zemědělství, odpadů z domácností a podobně [8], [13].

Antropogenní zdroje těžkých kovů, na rozdíl od zdrojů přirozených, jsou z velké části v půdě mobilní. Tato skutečnost představuje závažné riziko kontaminace rostlinné výroby, respektive podzemních vod [8]. Kovy a jejich sloučeniny mohou být v půdě obsaženy v pevné, kapalné i plynné fázi [13].

Distribuce těžkých kovů v půdě zahrnuje fyzikální, chemické i biologické procesy jako jsou adsorpce a výměnné reakce, komplexace a procesy oxidačně redukční [8].

Mezi nejlépe dostupné technologie pro dekontaminaci kovů z půd patří vymývání půdy či různé imobilizační a fytoremediační techniky [13].

2.2 Charakteristika vybraných kovů

2.2.1 Kadmium

Kadmium je kovový prvek stříbřité barvy. Patří mezi nejnebezpečnější toxické látky, protože snadno vstupuje do potravního řetězce.

V řadě anorganických i organických sloučenin se kadmium vyskytuje jako dvojmocný kation. S organickými sloučeninami (např. thiokarbamáty) tvoří komplexy a této vlastnosti je často využíváno pro některé analytické metody jeho stanovení [14], [6].

Přírodně se kadmium vyskytuje v půdě ve stopovém množství, přičemž kontaminací může být jeho koncentrace více než tisíckrát zvýšena [3]. Životní prostředí je kadmiem nejčastěji kontaminováno při spalování fosilních paliv, dále při výrobě baterií, plastů, barevných pigmentů a akumulátorů. Dalším zdrojem kontaminace kadmiem může být používání průmyslových hnojiv a pesticidů. Častým zdrojem expozice kadmiu je také tabákový kouř, který negativně ovlivňuje především funkčnost plic [6], [3].

Kadmium je vysoce toxický prvek, který je schopen vytěšňovat zinek z biochemických struktur, a tím měnit jejich funkci [14]. Kadmiové ionty způsobují odvápnění kostí a to může vést až ke zborcení kostního skeletu. Kadmium poškozuje ledviny, játra, reprodukční orgány a může způsobit i rakovinu plic. Zesiluje toxické působení jiných kovů (např. zinku a mědi) [6].

2.2.2 Arsen

Arsen je dvanáctým nejrozšířenějším prvkem v zemské kůře. Řadí se mezi metaloidy. V přírodě se nejčastěji vyskytuje ve formě sulfidů, z nichž nejznámější je arsenopyrit (FeAsS) [14] [15]. Je běžnou součástí všech složek životního prostředí, do kterého se také dostává vlivem lidské činnosti [15], [6].

Arsen se používá především v průmyslu (např. výroba slitin, polovodičů a skla), pro konzervaci dřeva a v zemědělství jako účinná složka některých pesticidů.

Sloučeniny arsenu se také odedávna využívaly v lékařství a navzdory jejich vysoké toxicitě se v menší míře využívají dodnes.

Toxicita sloučenin arsenu závisí na jeho chemických formách a oxidačním stavu. Obecně platí, že anorganické sloučeniny jsou mnohem více toxické než sloučeniny organické a anorganický As (III) je toxičtější než anorganický As (V).

Člověk je vystaven působení arsenu především díky kontaminované vodě, půdě, ovzduší a kontaminovaným potravinám. Mezi nejrizikovější potraviny patří zejména mořské plody a ryby, obiloviny a rýže [15].

Akutní otravy arsenem se projevují bolestmi hlavy, závratěmi či zažívacími obtížemi. Po velmi vysoké dávce může dojít ke kolapsu krevního oběhu a smrti [3].

Arsen vykazuje vysokou kumulativní schopnost. Hromadí se především v játrech, vlasech a nehtech. Chronické otravy jsou způsobeny zejména pitím kontaminované vody. Pro množství arsenu v pitné vodě doporučuje Světová zdravotnická organizace (WHO) limit $0,01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ [15]. Chronické otravy arsenem způsobují respirační, kardiovaskulární, imunologické a neurologické poruchy. Dochází také k poškození jater a ledvin. Objevují se respirační potíže a záněty kůže. Z hlediska dlouhodobé expozice je nejzávažnější karcinogenní, mutagenní a teratogenní působení arsenu [6], [5].

2.2.3 Olovo

Olovo je jeden z nejdéle známých a nejrozšířenějších těžkých kovů. Nachází se ve všech složkách přírody. Nejdůležitější olověnou rudou je minerál galenit (PbS), dalšími minerály jsou například cerusit (PbCO_3) a anglesit (PbSO_4) [14], [6].

Světová produkce olova, která již dosáhla přes 5 milionů tun ročně, neustále stoupá. Olovo se nejvíce využívá při výrobě akumulátorů a baterií. Dále slouží k výrobě kabelů, barviv, střeliva a slitin [6]. Dříve se zejména tetraethylolovo hojně využívalo jako antidetonační přísada do benzínu, avšak zavedením bezolovnatých paliv se jeho spotřeba v dopravě výrazně snížila [16].

Do životního prostředí se olovo dostává z elektrochemického, chemického, strojírenského, sklářského a hutnického průmyslu. Uvolňuje se také při spalování fosilních paliv.

Toxické účinky olova na zdraví jsou dlouhodobě sledovány. Olovo se vstřebává hlavně plícemi a trávicím ústrojím. Kumuluje se především v kostech, kde ovlivňuje krvetvorbu a to může vést až ke vzniku anémie. Olovo je schopno se z kostí přesouvat do krevního řečiště a následně toxicky působit na játra, ledviny a reprodukční či nervový systém [6], [3]. Toxicitou olova jsou ohroženy především děti, u nichž i nízké koncentrace olova v krvi (méně než $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ [17]) zpomalují duševní a fyzický vývoj.

2.2.4 Rtut'

Rtut' je jediný kov, který je za normálních podmínek kapalný. Nejdůležitějším minerálem rtuti je sulfid rtuťnatý (HgS), neboli rumělka [14], [6]. Rtut' se vyskytuje jak v elementární formě, tak i v anorganických a organických sloučeninách. Rtut' lze nalézt ve všech složkách životního prostředí. Do životního prostředí se dostává z přírodních a ve větší míře z antropogenních zdrojů [18].

Mezi hlavní antropogenní zdroje patří spalování fosilních paliv a odpadů, vypouštění průmyslových vod a těžba a zpracování rud s obsahem rtuti. Rtut' se používá pro výrobu elektronických zařízení, barviv, teploměrů, při těžbě drahých kovů, v zubním lékařství apod. [18], [5].

Toxicita rtuti je závislá na její chemické formě, cestě a délce expozice. Elementární rtut' je zvláště nebezpečná ve formě svých par. Akutní expozice parám rtuti může způsobit poškození plic i poruchy centrálního nervového systému. Při dlouhodobé expozici parám rtuti je postižen zejména mozek, což může vyvolat bolesti hlavy, nechutenství, závratě, třes a v závažných případech i halucinace či ztrátu paměti.

Při akutní intoxikaci anorganickými sloučeninami rtuti dochází k poškození ledvin a trávicího ústrojí. Chronická otrava je nepravděpodobná [6].

Organokovové sloučeniny rtuti jsou přibližně desetkrát toxičtější než formy anorganické [18]. Toxické působení je u akutní i chronické expozice přibližně stejné. Organokovové sloučeniny se kumulují v ledvinách a vlasech a působí především na centrální nervovou soustavu [6]. Methylrtut' patří mezi nejnebezpečnější sloučeniny rtuti. Vzniká methylovacími reakcemi rtuťnatých iontů v přítomnosti různých typů mikroorganismů vyskytujících se v sedimentech. Methylování rtuti probíhá za aerobních i anaerobních

podmínek a je ovlivněna celou řadou faktorů. [18]. V 50. a 60. letech minulého století došlo k hromadné intoxikaci methylrtutí v japonském městě Minamata. [19].

2.2.5 Nikl

V přírodě se nikl vyskytuje převážně ve formě sulfidů a křemičitanů [6]. Jako kontaminant může být přítomen v atmosféře, hydrosféře i pedosféře [3].

Nikl se používá v chemickém, elektrochemickém, slévárenském, sklářském a textilním průmyslu.

Nikl má karcinogenní účinky na lidský organismus. Zejména prach, který vzniká při zpracování niklu, může vyvolat rakovinu plic, nosních dutin a poněkud vzácněji hrtanu. Při kontaktu s pokožkou občas dochází ke vzniku alergické reakce ve formě kožní dermatitidy [14], [3].

2.2.6 Chrom

Chrom se v přírodě vyskytuje výhradně ve formě sloučenin. Nejvýznamnější sloučeninou chromu je z hlediska průmyslové produkce minerál chromit (FeCr_2O_4).

Ve formě chromitého kationtu je chrom biogenním prvkem, který se významným způsobem podílí na metabolismu cukrů. Toxické vlastnosti, zejména pak karcinogenní a alergenní účinky, jsou přisuzovány především jeho šestimocné formě.

Sloučeniny šestimocného chromu patří mezi významné kontaminanty životního prostředí. Na rozdíl od chromitého kationtu je šestimocný chrom v životním prostředí velmi mobilní. V potravních řetězcích obvykle nedochází k akumulaci.

Chrom má široké průmyslové využití. Používá se v metalurgickém, chemickém a barvířském průmyslu, při galvanické povrchové úpravě kovů, impregnaci dřeva a v mnoha dalších odvětvích [6], [3].

2.2.7 Měď

V přírodě se měď vyskytuje především ve formě svých rud (např. kuprit (Cu_2O) a malachit [$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$]), ale také se může vyskytovat ve své ryzí formě [6].

Měď patří mezi důležité esenciální prvky. Je součástí některých metaloenzymů a její přítomnost je nutná zejména pro správnou funkci metabolismu železa. Nedostatek

mědi může způsobit vznik anemických stavů a naopak vyšší koncentrace mědi v organismu vedou k poškození jater, ledvin a zažívacího traktu [3].

Měď se využívá zejména při výrobě elektrotechnických zařízení, slitin a pigmentů. Povrchové vody jsou mědi kontaminovány nejčastěji z průmyslových, respektive ze slévárenských odpadů. V ovzduší jsou často zdrojem mědi hutní provozy, slévárny a výrobní železa a oceli. V zemědělství se používají sloučeniny mědi jako pesticidy [6].

2.3 Limitní obsahy vybraných rizikových prvků v sedimentech a půdách v ČR

2.3.1 Limitní hodnoty rizikových prvků v sedimentech

Limitní hodnoty rizikových prvků v sedimentu a v půdě, na kterou má být sediment použit, jsou uvedeny ve Sbírce zákonů ČR ve vyhlášce č. 257/2009 Sb. Limitní hodnoty vybraných rizikových prvků jsou uvedeny v Tab. 2.1 a Tab. 2.2 [20].

Tabulka 2.1 Limitní hodnoty vybraných rizikových prvků v sedimentu (mg.kg^{-1}) [20]

Prvek	Limitní hodnota
Arsen	30
Kadmium	1
Chrom	200
Měď	100
Rtuť	0,8
Nikl	80
Olovo	100

Tabulka 2.2 Limitní hodnoty vybraných rizikových prvků v půdě, na kterou má být sediment použit (mg.kg^{-1}) [20]

Prvek	Lehké půdy ¹	Běžné půdy ²
Arsen	15	20
Kadmium	0,4	0,5
Chrom	55	90
Měď	45	60
Rtuť	0,3	0,3
Nikl	45	50
Olovo	55	60

Poznámky: ¹lehké půdy: písky, hlinité písky a štěrkopísky;

²běžné půdy: písčito-hlinité, hlinité, jílovitohlinité a jílovité půdy

2.3.2 Limitní hodnoty rizikových prvků v půdách

Limitní hodnoty rizikových prvků v půdách, náležících do zemědělského půdního fondu, jsou uvedeny ve Sbírce zákonů ČR ve vyhlášce č.13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.

Rozlišují se maximálně přípustné hodnoty pro výluh 2M kyselinou dusičnou (výluh roztokem 2M HNO_3 při poměru půdy k vyluhovačce 1 : 10) a pro celkový obsah (rozklad lučavkou královskou). Dále se rozlišují lehké půdy (písečné a hlinitopísečné půdy) od ostatních půd. Uvedené hodnoty platí pro směsné vzorky získané z horní vrstvy vyšetřovaných půd v tloušťce 0,25 m, vysušených na vzduchu do konstantní hmotnosti. V Tab. 2.3 jsou uvedeny limitní hodnoty vybraných rizikových prvků [21].

Tabulka 2.3 Limitní hodnoty vybraných rizikových prvků v půdách (mg.kg^{-1}) [21]

Prvek	Výluh 2M HNO_3		Celkový obsah	
	Lehké půdy	Ostatní půdy	Lehké půdy	Ostatní půdy
Arsen	4,5	4,5	30,0	30,0
Kadmium	0,4	1,0	0,4	1,0
Chrom	40,0	40,0	100,0	200,0
Měď	30,0	50,0	60,0	100,0
Rtuť	—	—	0,6	0,8
Nikl	15,0	25,0	60,0	80,0
Olovo	50,0	70,0	100,0	140,0

2.4 Metody stanovení těžkých kovů v sedimentech a půdách

Metody stanovení těžkých kovů lze rozdělit na metody stanovující celkový obsah kovů (tzv. totální analýza) nebo neustále se rozvíjející metody speciální analýzy, které slouží pro stanovení a identifikaci různých chemických forem daného analytu [22], [9].

Těžké kovy je možno stanovit buď přímo v pevné fázi, či ve fázi kapalně v podobě takzvaných výluhů. Nejrozšířenějšími metodami jsou metody atomové emisní a absorpční spektrometrie. Pro stanovení kovů se dá také použít metoda neutronové aktivační analýzy, rentgenové fluorescenční analýzy či metody spektrofotometrické a elektrochemické [22], [23].

Vzhledem k praktické části této práce se budu nadále zabývat pouze spektrometrickými metodami obvyklými pro stanovení těžkých kovů.

2.4.1 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je nejčastěji využívanou metodou pro stanovení kovů ve vzorcích ze životního prostředí [22], [23]. AAS je optická metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků.

Dle Lambertova-Beerova zákona je absorbance přímo úměrná koncentraci absorbující látky. Pro zředěné roztoky pak platí vztah:

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.1)$$

kde A je absorbance, I intenzita záření prošlého analytem, I_0 intenzita záření nezeslabeného analytem, ε atomový absorpční koeficient, c koncentrace a l je délka absorpčního prostředí [24], [25].

Díky své vysoké selektivitě je atomová absorpční spektrometrie jednou z nejrozšířenějších metod anorganické prvkové analýzy. S touto metodou lze stanovovat přes 60 prvků periodické tabulky v koncentracích od desetin g.l⁻¹, až po koncentrace nižší než 1 µg.l⁻¹ [22], [25], [26].

Metoda atomové absorpční spektrometrie je dělena podle způsobu atomizace sledovaného prvku. Atomizaci je možné provádět v plameni, elektrotermicky, nebo v křemenných atomizátorech [25].

2.4.1.1 Termooxidační metoda (AMA 254)

AMA-254 (Advanced Mercury Analyser) je jednoúčelový atomový absorpční spektrometr umožňující přímé stanovení obsahu rtuti v kapalných a pevných vzorcích bez potřeby chemické předúpravy (mineralizace, apod.).

Využitím techniky generování par kovové rtuti a následným zachycením a zakoncentrováním na zlatém amalgamátoru se dosahuje mimořádně vysoké citlivosti stanovení a nezávislosti výsledku měření na matici vzorku.

Tento analyzátor patří mezi nejrozšířenější přístroje pro stanovení obsahu rtuti v českých a slovenských laboratořích [28]. Mez detekce je 0,01 ng Hg. Stanovení celkového obsahu rtuti jednoho vzorku trvá přibližně 5 až 8 minut v závislosti na množství a vlhkosti vloženého vzorku. Vzorek je umístěn na lodičku z niklu, která je pokynem z řídicího počítače zavedena do spalovací trubice. Řízeným ohřevem

spalovací pece je vzorek vysušen a poté rozložen v proudu kyslíku při atmosférickém tlaku.

Produkty rozkladu jsou vedeny katalytickou pecí, kde se dokončí jejich oxidace a kde se zachytí látky kyselé povahy (oxidy dusíku, oxidy síry atd.). Následně jsou produkty rozkladu vedeny proudem kyslíku přes zlatý amalgamátor, v němž se rtuť selektivně zachytí.

Po dokončení rozkladu vzorku a stabilizaci teploty je rtuť vypuzena z amalgamátoru krátkodobým zahřátím. Vzniklý oblak rtuťových par, tj. volných atomů rtuti, je odveden do systému kyvet.

Prostřednictvím detektoru (křemíková UV dioda) s interferenčním filtrem je změřena absorpce záření atomy rtuti na vlnové délce 253,65 nm. Změřený signál je následně vyhodnocen metodou kalibrační křivky. Jako zdroj záření slouží nízkotlaká rtuťová výbojka [29].

2.4.2 Atomová fluorescenční spektrometrie

Atomová fluorescenční spektrometrie je velmi citlivá, selektivní a finančně nenáročná metoda i pro stanovení ekologicky významných prvků [23]. V této metodě se sleduje emise záření (fluorescence) plynnými atomy, které byly excitovány do vyšších energetických stavů absorpcí elektromagnetického záření.

Fluorescenční záření může mít delší, stejnou a v ojedinělých případech i menší vlnovou délku než záření excitační. Na základě toho lze rozlišovat fluorescenci rezonanční (excitační i emitované záření má stejnou vlnovou délku) od fluorescence nerezonanční. Fluorescenční záření je vyzařováno všemi směry a je měřeno kolmo na směr primárního záření [25], [26].

2.4.3 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) je jednou z nejvíce používaných metod pro stanovení těžkých kovů [22], [23]. Tato metoda je důležitá zejména díky nízkým detekčním limitům pro většinu prvků a možnosti multielementární analýzy [22], [23], [26]. Mezi další výhody této metody patří velmi

dobrá reprodukovatelnost či možnost analýzy organických látek. V ICP-OES se jako budící zdroj využívá indukčně vázané plazma.

Analýzovaný vzorek je zaváděn do zmlžovače, kde dochází ke zmlžení vzorku a vzniklý aerosol je veden nosným plynem (nejčastěji argon) do indukčně vázaného plazmatu [26], [30].

2.4.4 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je považována za jednu z nejcitlivějších a nejvýkonnějších metod a to nejen pro stanovení těžkých kovů [23], [30].

Nejdůležitějšími přednostmi této metody jsou velmi nízké detekční limity, multielementární analýza, rychlost měření, malá spotřeba vzorku, možnost stanovení izotopového složení chemických prvků a vysoká produktivita měření. Nevýhodou této metody mohou být spektrální a nespektrální interference či vysoké pořizovací i provozní náklady [30], [31], [32].

Analýzované vzorky mohou být jak ve formě kapalné, tak i ve formě pevné. Pevné vzorky jsou pomocí tzv. laserové ablace zaváděny do ICP výboje. Kapalné vzorky se do přístroje dostávají pomocí peristaltické pumpy a zmlžovače.

Kapalný vzorek je za pomoci peristaltické pumpy nasáván do zmlžovače, ve kterém dojde k vytvoření aerosolu. Aerosol je nosným plynem (nejčastěji argon) přiváděn do argonového plazmatu, kde dojde k atomizaci a ionizaci [30].

Vzniklé ionty se do hmotnostního spektrometru v prostředí vysokého vakua dostávají přes expanzní komoru, kde dochází ke vzniku tlakového gradientu mezi dvěma kovovými kužely neboli kónusy. Ionty následně procházejí skrz iontovou optiku, která slouží k fokusaci a urychlení iontů nejčastěji do kvadrupólového analyzátoru [30], [32].

Kvadrupólový analyzátor je složen ze čtyř rovnoběžných tyčových elektrod. Na každou tyč se vkládá stejnosměrné napětí a současně i radiofrekvenční pole. Měřením za různých hodnot kvadrupólu jako je stejnosměrné napětí, amplituda a frekvence radiofrekvenčního pole lze nastavit trajektorii dráhy i druh separovaných iontů s různou hodnotou poměru m/z (m je hmotnost iontu a z je jeho náboj).

K detektoru pak projdou pouze ionty s určitým poměrem m/z , které mají při daném nastavení stabilní trajektorii [27], [33].

Detektor změří signál dopadajících iontů a tento signál je zejména pomocí elektronového násobiče nebo Faradayovy klece zesílen a následně elektronicky zpracován.

Interference

Interference je možné rozdělit na spektrální, které vznikají překryvem izobarických iontů a na interference nespektrální, jež jsou způsobeny složením matrice.

Spektrální interference se odstraňují pomocí kolizní cely, kde kolizemi např. s heliem dochází k rozbití interferujících polyatomických částic. Odstraňovány jsou také pomocí matematických korekcí založených na známé distribuci iontů a prostřednictvím vhodného nastavení parametrů zmlžovače a iontové optiky.

Nespektrální interference se eliminují pomocí externího standardu, interního standardu a pomocí metody izotopového ředění [30], [32].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Analyzované vzorky

Zájmovým územím pro odběry vzorků půd a sedimentů bylo okolí města Králíky v okrese Ústí nad Orlicí. V této oblasti se nachází bývalá, nyní sanovaná, skládka Dolní Lipka a bývalý podnik Tesla Holešovice s. p., kde se v minulosti vyráběly žárovky. V průmyslovém areálu na místě bývalého podniku Tesla Holešovice v současnosti působí společnost Seven-K, s.r.o. provozující povrchovou úpravu kovů s hlavním zaměřením na chemické niklování.

Skládka Dolní Lipka se nachází v katastru stejnojmenné obce v místě dřívějšího protitankového opevnění v okolí pěchotního srubu K-S 17. Velká část této skládky je tvořena odpady z galvanického pokovování a z výroby žárovek.

Vzorky sedimentů byly odebrány na sedmi různých lokalitách toku Tiché Orlice a Králického potoka (viz Obr. 3.1 a Tab. 3.1). Odebrané vzorky sedimentů byly ukládány do plastových nádob a mezi analýzami uchovávány v lednici.

Vzorky půd byly odebrány na čtyřech různých místech v místě bývalé skládky u pěchotního srubu K-S 17 (viz Obr. 3.1 a Tab. 3.2). Půdní vzorky byly homogenizovány a následně převedeny do skleněných nádob.

Odběry ani homogenizace vzorků nebyly prováděny v rámci této bakalářské práce.



Obr. 3.1 Místa odběrů vzorků, převzato a upraveno z [34].: P – průmyslový areál (bývalá Tesla, nyní společnost na povrchovou úpravu kovů), S – bývalá skládka v Dolní Lipce a čísla 1-7 místa odběrů sedimentů. Místa odběrů půdních vzorků nelze v tomto měřítku mapy přehledně zobrazit. Popis jednotlivých míst odběrů vzorků je uveden v Tab. 3.1 a Tab. 3.2

Tabulka 3.1 Odběrová místa vzorků sedimentů, vzorky odebrány 28. 9. 2013

Označení vzorku sedimentu	Popis lokality
1	Tichá Orlice – profil pod ústím Králického potoka a pod ústím odtoku z ČOV
2	Kralický potok cca 50 m nad ústím do Tiché Orlice
3	Tichá Orlice cca 100 m nad ústím Králického potoka
4	Králíky – výtok z areálu úpravy kovů a přítok do Králického potoka, (bývalá Tesla)
5	Tichá Orlice – Králíky, silniční most u zemědělského učiliště
6	Tichá Orlice – Bořkovice, silniční most
7	Tichá Orlice – Lichkov, silniční most

Tabulka 3.2 Odběrová místa vzorků, skládka Dolní Lipka, vzorky odebrány v červenci 2013

Označení vzorku půdy	Popis lokality
A	Navážka cca 20 m jihovýchodním směrem od pěchotního srubu K-S 17
B	Navážka cca 20 m jihovýchodním směrem od pěchotního srubu K-S 17 (blízko vzorku A)
C	Zemina nahromaděná u východní stěny srubu K-S 17
D	Materiál bývalé skládky cca 30 m východním směrem od pěchotního srubu K-S 17

3.2 Použité chemikálie

Na přípravu všech roztoků byla používána deionizovaná voda z přístroje Watrex Ultrapure (Watrex, USA).

Extrakční roztok lučavky královské byl připraven z 37% kyseliny chlorovodíkové p. a. (Merck, Německo) a z 65% kyseliny dusičné p. a. (Lach-Ner, ČR) v poměru HCl:HNO₃ 3:1.

Pro analýzu vzorků metodou ICP-MS byly připraveny 4 směsné kalibrační standardy. Každý kalibrační standard obsahoval jinou koncentrační úroveň vybraných prvků, viz Tab. 3.3.

Tabulka 3.3 Koncentrace vybraných prvků v jednotlivých kalibračních standardech ($\mu\text{g.l}^{-1}$)

Kalibrační standard	Hg	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	As
1	0,1	0,1	1	1	1	1	1
2	1	1	10	10	10	10	10
3	10	10	30	30	30	30	30
4	30	30	300	300	300	300	300

Směsné kalibrační standardy byly připraveny přesným ředěním zásobních roztoků jednotlivých prvků o koncentraci 1000 mg.l^{-1} (Cd, Pb, Cr, Ni, a Cu (BDH Prolabo, Anglie); Hg a As (Merck, Německo)).

Pro měření na ICP-MS byly použity tyto pracovní plyny: argon čistoty 99,996% a helium čistoty 99,998% (SIAD, S. p. A., ČR). Pro měření na AMA-254 byl použit kyslík čistoty 99,5% (SIAD, S. p. A., ČR).

Pro kontrolu správnosti zvolených metod byl použit certifikovaný referenční materiál ERM®-CC-141 (loam soil, IRMM, Belgie).

3.3 Přístroje a pomůcky

- ICP-MS spektrometr 7700x (Agilent Technologies, USA).
- Autosampler ASX-500 (Agilent Technologies, USA).
- Jednoúčelový atomový absorpční spektrometr AMA 254 (Altec, ČR).
- Sušárna (Labora n. p., ČR).
- Analytické váhy R160P s přesností $0,00001 \text{ g}$ (Sartorius, Německo).
- Automatické pipety (Biohit, Finsko).

3.4 Postupy měření

3.4.1 Atomový absorpční spektrometr (AMA-254)

Pro stanovení celkového obsahu rtuti ve vzorcích půd a sedimentů byl použit jednoúčelový atomový absorpční spektrometr AMA-254.

Správnost metody byla ověřena pomocí analýzy CRM a kapalných kalibračních standardů. Vzorky sedimentů byly analyzovány jak v nevysušené formě, tak i po

vysušení. Sušení probíhalo v sušárně po dobu 2 hodin při 130 °C. Celkový obsah rtuti byl stanoven také ve vzorcích půd.

Vzorky byly navažovány do čistých lodiček z niklu čištěných před použitím žíháním do červeného žáru v plameni laboratorního kahanu. Navážka vzorků činila přesně asi 50 mg, pouze v případě vzorku sedimentu č. 4 (areál úpravní kovů, bývalá Tesla) a vzorku půdy pod označením D (materiál původní skládky) bylo zjištěno příliš vysoké množství rtuti, proto bylo třeba u vzorku sedimentu navažovat okolo 20 mg a u vzorku půdy jen okolo 3 mg.

U přístroje byly nastaveny tyto parametry měření: doba sušení 60 s, termický rozklad 150 s a čekací doba 45 s.

3.4.2 Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem

Stanovení celkového obsahu vybraných prvků (Hg, Cd, Pb, Cr, Ni, Cu a As) ve vzorcích půd a sedimentů bylo provedeno na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem za podmínek uvedených v tabulce 3.4. Všechny naměřené koncentrace byly přepočítány na jednotlivé navážky vzorků.

Tabulka 3.4 Podmínky měření na ICP-MS

Parametr	Hodnota
Výkon plazmatu	1600 W
Průtok nosného plynu (Ar)	0,60 l.min ⁻¹
Průtok ředícího plynu (Ar)	0,55 l.min ⁻¹
Průtok kolizního plynu (He)	0 ml.min ⁻¹ mód [1] 3,5 ml.min ⁻¹ mód [2] 10 ml.min ⁻¹ mód [3]
Průtoková rychlost do zmlžovače	0,3 ml.min ⁻¹
Módy měření	Sledované izotopy analytů
Bez reakční cely (mód [1])	¹¹¹ Cd, ²⁰¹ Hg, ²⁰² Hg, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb
S reakční celou (mód [2])	⁵² Cr, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁷⁵ As
S reakční celou (mód [3])	⁵² Cr, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁷⁵ As
Vnitřní standard – směs prvků o koncentraci 20 ng.ml ⁻¹	¹¹⁵ In, ¹⁵⁹ Tb a ²⁰⁹ Bi

Metodou ICP-MS byly analyzovány výluhy vzorků půd a sedimentů i referenčního materiálu. Vzorky sedimentů byly analyzovány po vysušení. Sušení probíhalo v sušárně po dobu 2 hodin při 130 °C.

Pro zjištění opakovatelnosti výsledků bylo každé měření včetně provedeního loužení uskutečněno třikrát. U každého měření, pokud není uvedeno jinak, byla navážka vzorku přesně asi 0,50 gramů a doba loužení 24 hodin. Všechny navážky byly louženy pomocí 5 ml čerstvě připravené lučavky královské za laboratorní teploty. Vzniklé výluhy byly zředěny deionizovanou vodou, přefiltrovány, kvantitativně převedeny do 100 ml odměrných baněk a doplněny po rysku.

3.5 Zpracování naměřených dat

3.5.1 Zpracování signálu a software

Naměřené signály byly zaznamenány v softwaru AMA-254 (verze 5.0.3), (Altec, ČR) v případě stanovení rtuti na jednoúčelovém spektrometru AMA-254 a v softwaru MassHunter Workstation (Agilent Technologies, USA) při měření metodou ICP-MS, odkud byly dále exportovány a vyhodnocovány v programu Microsoft Excel 2013 (Microsoft Corporation, USA).

3.5.2 Statistické vyhodnocení výsledků

Vyloučení odlehlých výsledků

Přítomnost hrubé chyby v ojedinělém výsledku série paralelních stanovení se projeví zejména tím, že takový výsledek je od ostatních výsledků odlehlý a je tedy nutné ho vyloučit.

Pro vyloučení odlehlých výsledků byl použit Dean-Dixonův test. Nejprve je třeba seřadit všechny výsledky podle velikosti ($x_1 < x_2 \dots < x_n$). Nejnižší (x_1) a nejvyšší (x_n) hodnotu dále testujeme podle níže uvedených vztahů.

Pomocí Dean-Dixonova testu se testují dva sousední výsledky v posloupnosti hodnot. Vypočtené hodnoty Q_1 nebo Q_n se porovnávají s kritickou hodnotou Q_α pro zvolenou hladinu významnosti α (zde $\alpha=0,05$). Pokud jsou hodnoty Q_1 a Q_n větší nebo rovny kritické hodnotě Q_α , pak je daný výsledek označen jako odlehlý a následně se přistupuje k jeho vyloučení [35].

$$Q_1 = \frac{x_2 - x_1}{R} \text{ a} \quad (3.1)$$

$$Q_n = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}, \quad (3.2)$$

kde R je rozpětí výsledků udávané vztahem:

$$R = x_{\max} - x_{\min} = x_n - x_1 \quad (3.3)$$

Odhad střední hodnoty výsledků

Pro odhad střední hodnoty výsledků se obvykle používá aritmetický průměr, který je definován jako:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.4)$$

kde x_i je naměřená hodnota v i -tém pořadí a n je počet výsledků měření.

Pro malý počet výsledků je však aritmetický průměr citlivý na okrajové hodnoty. Z tohoto důvodu se pro odhad střední hodnoty používá medián. Medián je hodnota ležící uprostřed souboru výsledků, seřazených podle velikosti. Pro sudý počet výsledků se medián rovná průměru dvou prostředních výsledků [35].

Odhad parametru variability

Odhadem parametru variability je směrodatná odchylka souboru výsledků. Pro malý počet n paralelních stanovení provedených na jednom vzorku se směrodatná odchylka počítá dle vztahu:

$$s_r = k_n \cdot R \quad (3.5)$$

kde k_n je koeficient tabelovaný pro určitý počet paralelních stanovení a R je rozpětí výsledků (definované vztahem (3.3)).

Pro hodnocení m sérií při stejném počtu n paralelních stanovení v každé sérii lze pro výpočet směrodatné odchylky použít průměrné rozpětí \bar{R} . Vztahy pro výpočty těchto hodnot jsou uvedeny níže [35].

$$s_r = k_n \cdot \bar{R} \quad (3.6)$$

$$\bar{R} = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m R_j \quad (3.7)$$

Shodnost výsledků

Testování shodnosti dvou analytických souborů se stejným počtem paralelních stanovení ($n = n_A = n_B$) se pro malý počet měření provádí pomocí Lordova u-testu, který je definován podle vztahu:

$$u = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{R_A + R_B} \quad (3.8)$$

kde R_A a R_B jsou rozpětí množin výsledků (definované vztahem (3.3)) a \bar{X}_A a \bar{X}_B jsou střední hodnoty množin výsledků.

Vypočtená hodnota u se porovnává s kritickou hodnotou u_α , která je tabelována pro zvolenou hladinu významnosti α (zde $\alpha=0,05$). Je-li $u \geq u_\alpha$, pak je rozdíl $\bar{X}_A - \bar{X}_B$ statisticky významný [35].

Porovnání výsledku měření s certifikovanou hodnotou

Pro porovnání výsledku měření certifikovaného referenčního materiálu s certifikovanou hodnotou je třeba kromě naměřené a certifikované hodnoty uvažovat i jejich nejistoty. Nejistota naměřené hodnoty se vyjadřuje jako směrodatná odchylka a nejistota certifikované hodnoty se zpravidla udává jako rozšířená nejistota. Porovnává se hodnota Δ_m (absolutní hodnota rozdílu mezi střední a naměřenou hodnotou) s hodnotou U_Δ (rozšířená nejistota rozdílu výsledku a certifikované hodnoty). Vztahy pro výpočet hodnot Δ_m a U_Δ jsou uvedeny níže. Je-li $\Delta_m \leq U_\Delta$, pak výsledek měření není významně rozdílný od certifikované hodnoty.

$$\Delta_m = |c_m - c_{CRM}| \quad (3.9)$$

kde c_m je střední naměřená hodnota a c_{CRM} je certifikovaná hodnota

$$\Delta U = k \cdot u_\Delta \quad (3.10)$$

kde k je koeficient rozšíření (obvykle roven 2) a u_Δ je kombinovaná nejistota výsledku a certifikované hodnoty, která se vypočítá dle vztahu:

$$u_{\Delta} = \sqrt{u_m^2 + u_{CRM}^2} \quad (3.11)$$

kde u_m je nejistota výsledku měření (směrodatná odchylka) a u_{CRM} je nejistota certifikované hodnoty (neboli rozšířená nejistota, která se zpravidla získá vydělením uvedené rozšířené nejistoty koeficientem rozšíření) [36].

4 Výsledky a diskuse

4.1 Výsledky analýz CRM

4.1.1 Stanovení rtuti metodou AMA-254

Správnost metody byla během každé série měření ověřována pomocí analýzy certifikovaného referenčního materiálu CC-141. Certifikované a nalezené hodnoty spolu s jejich nejistotami jsou uvedeny v tabulce 4.1. Shodnost byla testována pomocí vztahů (3.9), (3.10) a (3.11).

Podle literatury [37], [28], [38] je známo, že výsledky získané termooxidační metodou (AMA-254) poskytují dobrou shodu s certifikovanými referenčními materiály. Tento předpoklad byl potvrzen a nalezená hodnota vykazuje s CRM výbornou shodu.

Tabulka 4.1 Výsledky stanovení rtuti v CRM CC-141 metodou AMA-254

Obsah rtuti v certifikovaném referenčním materiálu CC-141, mg.kg ⁻¹	
	Hg
Certifikovaná hodnota	0,08 ± 0,01
Nalezená hodnota	0,08 ± 0,01
Shodnost	ANO
% ¹⁾	100

Poznámka: ¹⁾ Symbol % značí podíl nalezené a certifikované střední hodnoty vynásobený stem

4.1.2 Stanovení vybraných kovů metodou ICP-MS

Správnost metody byla během každého měření ověřena pomocí analýzy certifikovaného referenčního (CRM) CC-141. Před vlastními analýzami reálných vzorků byly v několika sériích experimentů nalezeny optimální podmínky loužení vybraných prvků z CRM. Byl studován vliv vybraných parametrů na účinnost loužení zájmových prvků z CRM. Jednalo se zejména o:

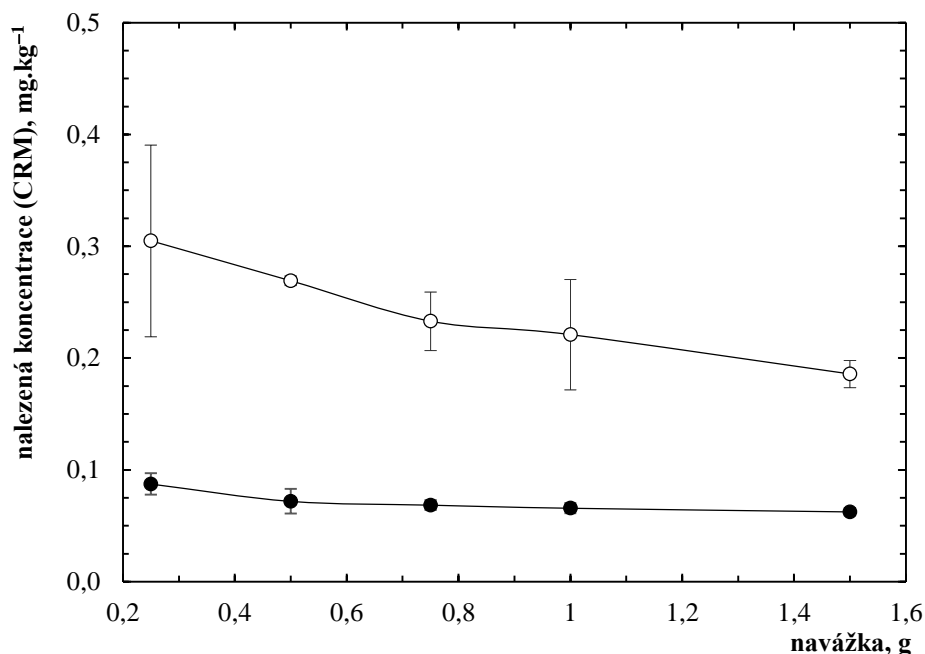
- Vliv *navážky* – navažována byla tato množství CRM: 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; a 1,50 g.
- Vliv *doby loužení* – výluhy byly analyzovány po 1, 2, 3, 6, 13, 24, 72 a 168 hodinách loužení.

- c) Vliv *sušení* – analyzovány byly výluhy z nesusušeného a sušeného CRM. Sušení probíhalo v sušárně po dobu 2 hodin při 130 °C.
- d) Vliv *skladování* – analýza výluhů byla provedena ihned po přípravě a ředění a po 15 dnech od přípravy a ředění.

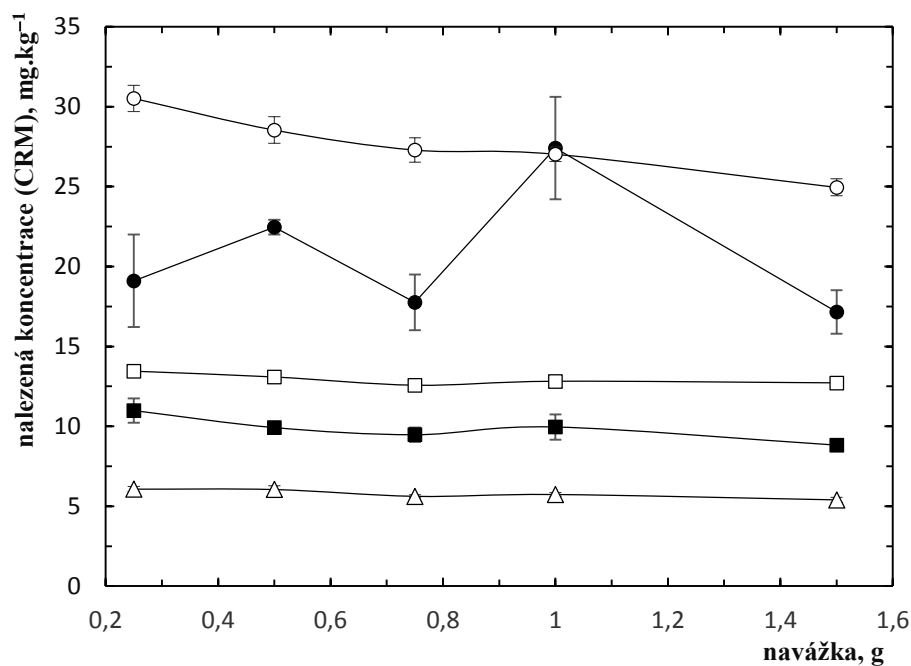
Vliv těchto parametrů na signál analytů je diskutován níže. V grafech na obr. 4.1 – 4.4 je znázorněn vliv daného parametru na nalezenou koncentraci studovaného analytu v původní navážce CRM.

4.1.2.1 Vliv navážky

Vliv navážky certifikovaného referenčního materiálu na účinnost loužení zájmových prvků je znázorněn v grafech na obrázku 4.1 a 4.2. Je patrné, že s rostoucí navážkou jsou koncentrace rtuti, chromu, mědi a arsenu konstantní, tj. účinnost jejich loužení je ve studovaném intervalu nezávislá na navážce. Účinnost loužení v případě niklu kolísá bez jakéhokoli trendu a u kadmia s olovem lze s rostoucí navážkou pozorovat pokles koncentrace potažmo účinnosti loužení. Jako optimální hodnota navážky (pro loužení s 5 ml lučavky královské) byla pro další experimenty zvolena hodnota 0,50 g.



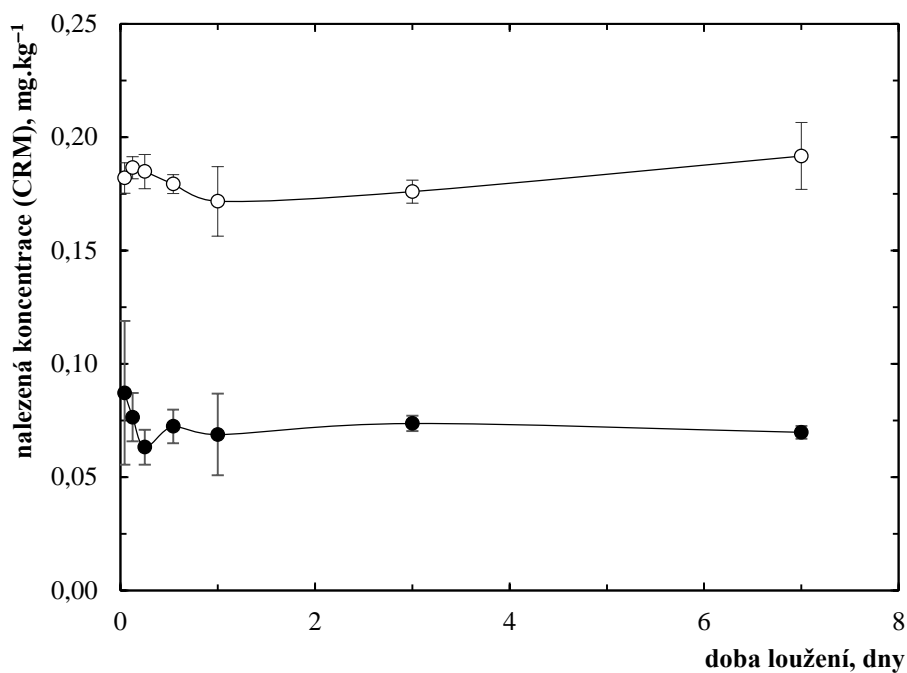
Obr. 4.1 Závislost koncentrace na hmotnosti navážky, ○-Kadmium ●-Rtut'



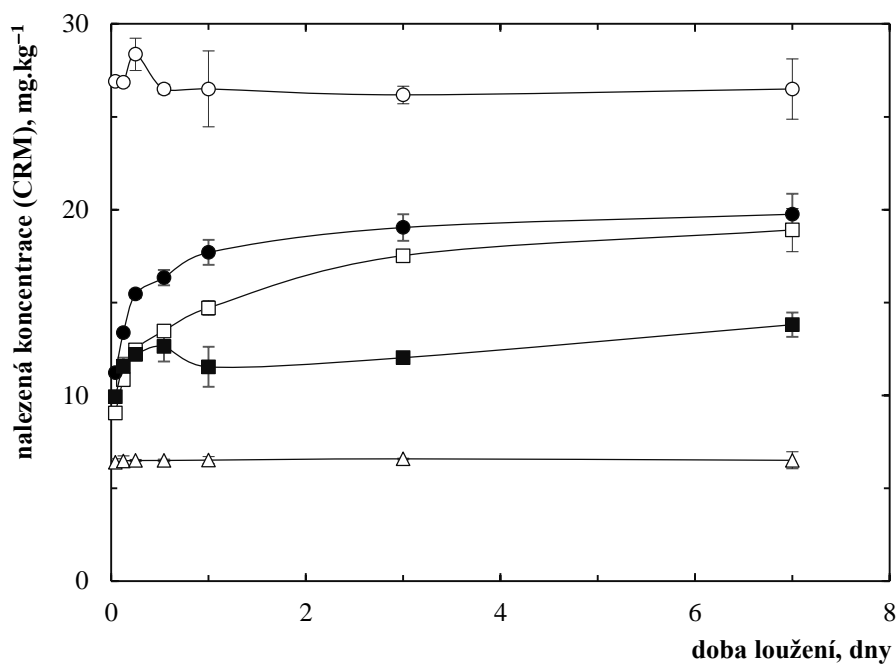
Obr. 4.2 Závislost koncentrace na hmotnosti navážky, ○-Olovo ●-Nikl □-Chrom ■-Měď
△-Arsen

4.1.2.2 Vliv doby loužení

Vliv doby loužení certifikovaného referenčního materiálu na výtěžnost vybraných prvků je znázorněn v grafech na obrázku 4.3 a 4.4. Z těchto obrázků je zřejmé, že koncentrace u kadmia, rtuti, olova, niklu, chromu a mědi se přibližně do jednoho dne doby loužení výrazně mění. Po této době loužení již změna není příliš výrazná. Arsen vykazuje v celém rozsahu hodnot konstantní průběh. Jako optimální byla tedy zvolena minimální doba loužení jeden den.



Obr. 4.3 Závislost koncentrace na době loužení, ○-Kadmium ●-Rtuť



Obr. 4.4 Závislost koncentrace na době loužení, ○-Olovo ●-Nikl □-Chrom ■-Měď △- Arsen

4.1.2.3 Vliv sušení

Byl ověřen vliv sušení certifikovaného referenčního materiálu na výtěžnost zájmových prvků. Výsledné hodnoty zjištěné v sušeném i nesusušeném CRM jsou shrnuty v tabulce 4.2. Shodnost výsledků byla pro stejný počet paralelních stanovení posouzena

pomocí Lordova u-testu (3.8). Z tabulky je patrné, že výsledné hodnoty sušeného i nesušeného CRM se u všech prvků s výjimkou rtuti shodují. Výsledné střední hodnoty pro rtuť jsou téměř totožné a podle nejistoty měření, uvedené pro rtuť u CRM 0,01 mg.kg⁻¹ (viz Tab. 4.1 a Tab. 4.4), je možné tyto výsledné hodnoty považovat za shodné. Dá se tedy konstatovat, že sušení vzorku nemá na koncentraci měřené látky vliv. Vzorky sedimentu byly analyzovány po vysušení v sušárně, vzorky půdy sušeny nebyly.

Tabulka 4.2 Výsledky analýz CRM CC-141 metodou ICP-MS – vliv sušení

Úprava CRM	Obsah prvků stanovených v CRM, mg.kg ⁻¹						
	Hg	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	As
Sušený ¹⁾	0,08 ± 2.10 ⁻³	0,19 ± 0,02	25,8 ± 1,0	14,3 ± 0,5	16,7 ± 0,7	11,6 ± 0,5	6,3 ± 0,2
Nesušený ²⁾	0,07 ± 3.10 ⁻³	0,19 ± 0,01	26,3 ± 0,6	14,9 ± 0,2	17,4 ± 0,3	12,2 ± 0,4	6,5 ± 0,10
Shodnost	NE	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO	ANO

Poznámka: ¹⁾ Vzorek CRM sušen v sušárně po dobu 2 hodin při 130 °C

²⁾ Vzorek CRM nesušen (původní stav)

4.1.2.4 Vliv doby skladování výluhu

Byl ověřen vliv skladování výluhu certifikovaného referenčního materiálu na výtěžnost zájmových prvků. Výsledné hodnoty, které byly zjištěny po změření výluhu ihned po přípravě a ředění a po patnácti dnech od přípravy a ředění jsou uvedeny v tabulce 4.3. Shodnost výsledků byla posouzena Lordovým u-testem (3.8). Výsledné hodnoty vykazují shodu pro rtuť a kadmium, kdežto výsledné hodnoty pro olovo, chrom, nikl, měď a arsen se mírně liší. Z těchto hodnot lze usoudit, že u prvků které shodu nevykazují má skladování výluhu na koncentraci měřené látky vliv. Z hlediska vlastního měření dalších vzorků byly výluhy ve většině případů měřeny ihned po přípravě a ředění.

Tabulka 4.3 Výsledky analýz CRM CC-141 metodou ICP-MS – vliv doby skladování výluhu

Úprava výluhu	Obsah prvků stanovených v CRM, mg.kg ⁻¹						
	Hg	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	As
ihned ¹⁾	0,10 ± 0,02	0,27 ± 0,21	32,7 ± 0,4	14,1 ± 0,3	16,3 ± 0,8	9,8 ± 0,4	5,8 ± 0,1
15 dní ²⁾	0,08 ± 0,03	0,26 ± 0,22	25,8 ± 0,4	16,4 ± 0,4	18,6 ± 1,0	11,1 ± 0,5	7,0 ± 0,1
Shodnost	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	NE

Poznámka: ¹⁾ Výluh CRM měřen ihned po přípravě a ředění

²⁾ Výluh CRM měřen po 15 dnech od přípravy a ředění

4.1.2.5 Porovnání nalezených a certifikovaných hodnot

Správnost metody za nalezených optimálních podmínek loužení byla ověřena pomocí analýzy certifikovaného referenčního materiálu. Certifikované a nalezené hodnoty spolu s jejich nejistotami uvádí tabulka 4.4. Shodnost těchto hodnot byla testována za použití vztahů (3.9), (3.10) a (3.11). Procentuální shodnost byla vypočítaná jako podíl nalezené a certifikované střední hodnoty vynásobený stem.

Dle uvedených vztahů pro porovnání výsledku měření s certifikovanou hodnotou byla shoda nalezena u rtuti, kadmia a arsenu. Procentuální shodnost byla u všech prvků s výjimkou chromu nalezena okolo osmdesáti a více procent, což lze považovat za uspokojivý výsledek pro účely této práce.

Neshoda nalezené hodnoty s certifikovanou pro některé prvky může být zapříčiněna použitím směrodatných odchylek u nalezených hodnot, což vede jen k velmi hrubému odhadu nejistoty měření a většinou k podhodnocení skutečných nejistot [36].

Jak se uvádí v práci [39] při vyluhování lučavkou královskou nejsou celkové obsahy kovů zcela vylouženy (ve výluhu zůstává neroztavený zbytek křemičitanů) a to zpravidla vede (nejen u metody ICP-MS) k nižším výsledkům. Tento předpoklad je diskutován u chromu, který se v pevných vzorcích většinou vyskytuje v minerální formě. V případě chromu je nalezená hodnota výrazně nižší než certifikovaná, ačkoli i pro určení certifikované hodnoty bylo použito stanovení ve výluhu lučavkou královskou, jak je uvedeno výrobcem.

Tabulka 4.4 Výsledky analýz certifikovaného referenčního materiálu CC-141 metodou ICP-MS

	Obsah prvků v certifikovaném referenčním materiálu CC-141, mg.kg ⁻¹						
	Hg	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	As
certifikováno	0,08 ± 0,01	0,25 ± 0,04	32,2 ± 1,4	31 ± 4	21,9 ± 1,6	12,4 ± 0,9	7,5 ± 1,4
nalezeno	0,08 ± 0,02	0,20 ± 0,13	25,5 ± 2,8	15 ± 1	17,4 ± 0,7	10,7 ± 0,5	6,4 ± 0,3
Shodnost	ANO	ANO	NE	NE	NE	NE	ANO
% ¹⁾	100	80	79	48	80	86	85

Poznámka: ¹⁾ Symbol % značí podíl nalezené a certifikované střední hodnoty vynásobený stem

4.2 Výsledky analýz vzorků sedimentu

4.2.1 Stanovení rtuti metodou AMA-254

Výsledky analýz rtuti ve vzorcích sedimentu jsou uvedeny v tabulce 4.5. Tato tabulka obsahuje výsledné hodnoty, jež byly stanoveny v mokřém sedimentu a v sedimentu vysušeném do konstantní hmotnosti. Zároveň bylo určeno množství vody v sedimentu jako rozdíl navážek před a po vysušení do konstantní hmotnosti. V tabulce 4.5 jsou dále zahrnuty hodnoty obsahu rtuti teoreticky přepočítané z mokrého sedimentu na sediment suchý. Tyto hodnoty, které byly vypočítány ze známého obsahu vody v sedimentu, udávají, jaký obsah rtuti by měl teoreticky být ve vysušeném sedimentu a slouží jako kontrola, zda během sušení nedochází ke ztrátám rtuti.

Shodnost výsledků byla pomocí Lordova u-testu (3.8) testována mezi výslednými hodnotami suchého sedimentu a teoreticky přepočítanými hodnotami z mokrého sedimentu na suchý sediment. Dle tohoto testování se výsledné hodnoty od sebe ve většině případů příliš neliší, z čehož je patrné, že během sušení sedimentu nedochází ke ztrátám rtuti těkáním. Jelikož rtuť je nejtěkavější z celé skupiny sledovaných kovů, lze předpokládat, že ani u ostatních stanovovaných analytů nedocházelo při sušení sedimentu ke ztrátám. Proto byly pro další analýzy použity vzorky vysušeného sedimentu a stanovení v nevysušeném sedimentu nebyla prováděna.

Limitní hodnota rtuti v sedimentu 0,8 mg.kg⁻¹ [20] byla překročena u vzorku č. 4 (Králíky).

Tabulka 4.5 Výsledky stanovení rtuti v sedimentu, vzorky odebrány v září 2013

Vzorek ^{*)}	Obsah rtuti, mg.kg ⁻¹ a obsah vody, %				Shodnost
	Hg ^{a)}	H ₂ O ^{b)}	Hg ^{c)}	Hg ^{d)}	
1	0,25 ± 0,13	72,6	0,91 ± 0,47	0,47 ± 0,08	ANO
2	0,26 ± 0,04	63,7	0,71 ± 0,11	0,56 ± 0,07	ANO
3	0,04 ± 1.10 ⁻³	65,8	0,13 ± 0,00	0,11 ± 1.10 ⁻³	NE
4	3,83 ± 0,30	57,5	9,06 ± 0,71	9,80 ± 1,95	ANO
5	0,24 ± 0,03	65,0	0,69 ± 0,09	0,61 ± 0,07	ANO
6	0,19 ± 0,01	56,6	0,44 ± 0,02	0,44 ± 0,06	ANO
7	0,12 ± 0,03	43,7	0,21 ± 0,05	0,17 ± 0,01	ANO

Poznámka: ^{*)} Popis vzorků sedimentů viz Tab. 3.1

^{a)} Obsah rtuti stanovený v mokřém sedimentu

^{b)} Obsah vody v mokřém sedimentu

^{c)} Teoretický přepočít z mokrého sedimentu na suchý sediment

^{d)} Obsah rtuti stanovený ve vysušeném sedimentu (sušárna 2 hodiny při 130 °C)

4.2.2 Stanovení vybraných kovů metodou ICP-MS

Výsledky stanovení vybraných kovů ve vzorcích sedimentu jsou uvedeny v tabulce 4.6. V literatuře [40] je popsán experiment z roku 2001, při kterém byly stanoveny těžké kovy v odebraných vzorcích sedimentů z oblasti Králíky, Lichkova a Červené Vody. Nejvyšší koncentrace těžkých kovů byly nalezeny u vzorku, který pocházel z oblasti Králíky.

Také v této práci bylo zjištěno, že vzorek z okolí města Králíky (vzorek č. 4) je u většiny stanovovaných prvků (Hg, Pb, Cr, Ni, a Cu) nejvíce kontaminovaný a areál bývalé Tesly je i po více než deseti letech stále zdrojem znečištění.

Z tabulky lze dále vypočítat, že u vzorků, které byly odebrány po toku Tiché Orlice (vzorek č. 1, 5, 6 až 7) postupně dochází ke snižování kontaminace těžkými kovy.

Limitní hodnoty dané vyhláškou [20] pro obsah arsenu 30 mg.kg⁻¹ a chromu 200 mg.kg⁻¹ v sedimentu nebyly překročeny. Limitní hodnoty pro obsah rtuti 0,8 mg.kg⁻¹, mědi 100 mg.kg⁻¹ a olova 100 mg.kg⁻¹ v sedimentu byly překročeny u vzorku č. 4.

U kadmia byla překročena limitní hodnota 1 mg.kg^{-1} v sedimentu u vzorků č. 1, 3 a 5. V případě niklu byla limitní hodnota 80 mg.kg^{-1} v sedimentu přesáhnuta ve vzorcích č. 1, 2, 4 a 5.

Otázkou je nakolik jsou tyto překročené limitní hodnoty způsobeny starou ekologickou zátěží (bývalá Tesla) a nakolik jsou ovlivněny povrchovou úpravnou kovů (s hlavním zaměřením na chemické niklování), která se na místě bývalé Tesly v současnosti nachází.

Z hlediska posouzení vhodnosti použití těchto sedimentů na zemědělské půdě, lze konstatovat, že ani jeden ze vzorků nevyhovuje limitním hodnotám, které jsou uvedeny ve vyhlášce [20] (např. pro kadmium byla limitní hodnota $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ překročena u všech vzorků).

Tabulka 4.6 Výsledky analýz sedimentu, vzorky odebrány v září 2013

Vzorek ^{*)}	Obsah prvků, mg.kg^{-1}						
	Hg	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	As
1	$0,58 \pm 0,05$	$1,39 \pm 0,19$	$47,3 \pm 3,7$	$63,8 \pm 2,6$	166 ± 7	$41,0 \pm 0,5$	$8,3 \pm 0,2$
2	$0,71 \pm 0,05$	$0,66 \pm 0,13$	$42,8 \pm 1,1$	$44,0 \pm 1,2$	109 ± 3	$39,3 \pm 1,5$	$6,7 \pm 0,4$
3	$0,13 \pm 0,07$	$1,46 \pm 0,02$	$38,0 \pm 3,0$	$10,8 \pm 0,2$	$11,7 \pm 0,5$	$13,2 \pm 1,1$	$10,2 \pm 0,2$
4	$9,55 \pm 0,29$	$0,86 \pm 0,08$	106 ± 16	141 ± 7	453 ± 26	168 ± 22	$5,2 \pm 0,6$
5	$0,72 \pm 0,03$	$1,29 \pm 0,01$	$47,0 \pm 1,8$	$44,0 \pm 2,2$	$97,6 \pm 4,8$	$33,4 \pm 0,8$	$10,0 \pm 0,1$
6	$0,47 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,06$	$29,8 \pm 1,7$	$17,3 \pm 1,1$	$45,0 \pm 2,1$	$19,5 \pm 1,0$	$4,3 \pm 0,1$
7	$0,19 \pm 0,04$	$0,73 \pm 0,01$	$14,7 \pm 1,0$	$7,07 \pm 0,22$	$9,36 \pm 0,44$	$10,3 \pm 0,7$	$3,4 \pm 0,3$

Poznámka: ^{*)} Popis vzorků sedimentů viz Tab. 3.1

4.3 Výsledky analýz vzorků půdy

4.3.1 Stanovení rtuti metodou AMA-254

Výsledky stanovení rtuti ve vzorcích půdy uvádí tabulka 4.7. Předpokládán byl zvýšený obsah rtuti v materiálu bývalé skládky Dolní Lipka (vzorek D), případně v zemině u srubu K-S 17 (vzorek C). Výsledné hodnoty tento předpoklad potvrdily. Zatímco vzorky navážky nejsou rtutí výrazně kontaminovány, vzorky C a D limitní koncentrace rtuti $0,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ [21] překračují. Vzorek materiálu bývalé skládky (D) přesahuje tuto hodnotu dokonce více než 35krát.

Tabulka 4.7 Výsledky stanovení rtuti, skládka Dolní Lipka, vzorky odebrány v červenci 2013

Vzorek, lokalita	Obsah rtuti, mg.kg ⁻¹
	Hg
A) Navážka cca 20 m JV směrem od pěchotního srubu K-S 17	0,05 ± 0,05
B) Navážka cca 20 m JV směrem od pěchotního srubu K-S 17	0,09 ± 0,01
C) Zemina nahromaděná u východní stěny srubu K-S 17	2,60 ± 0,03
D) Materiál bývalé skládky cca 30 m V směrem od pěch. srubu K-S 17	29,7 ± 2,40

4.3.2 Stanovení vybraných kovů metodou ICP-MS

Výsledky analýz vybraných kovů ve vzorcích půdy jsou uvedeny v tabulce 4.8. Nejvyšší koncentrace rtuti, kadmia, olova, niklu a mědi byly nalezeny ve vzorku D (materiál bývalé skládky Dolní Lipka). Je zajímavé, že koncentrace chromu a arsenu byly naopak v tomto vzorku nalezeny jako nejnižší. Zvýšené obsahy těžkých kovů byly také zjištěny u vzorku C (zemina nahromaděná u srubu K-S 17).

Limitní hodnota mědi v půdách 100 mg.kg⁻¹ daná vyhláškou [21] byla překročena u vzorku D. Limitní hodnoty pro kadmium 1 mg.kg⁻¹ a rtuť 0,8 mg.kg⁻¹ byly překročeny u vzorku C i D. Materiál navážky (vzorek A a B) byl vcelku nekontaminovaný.

Tabulka 4.8 Výsledky stanovení kovů, skládka Dolní Lipka, vzorky odebrány v červenci 2013

Vzorek ^{*)}	Obsah prvků, mg.kg ⁻¹						
	Hg	Cd	Pb	Cr	Ni	Cu	As
A	0,06 ± 0,02	0,12 ± 0,05	21,6 ± 1,11	13,6 ± 0,46	13,8 ± 0,60	11,1 ± 0,75	6,8 ± 0,4
B	0,10 ± 0,04	0,20 ± 0,03	27,1 ± 0,71	14,2 ± 0,56	12,3 ± 0,53	12,8 ± 0,33	9,5 ± 0,6
C	2,65 ± 0,50	1,47 ± 0,47	37,7 ± 6,51	18,6 ± 2,16	16,9 ± 2,41	57,3 ± 8,85	8,4 ± 1,1
D	28,3 ± 3,08	24,1 ± 3,73	70,5 ± 8,19	11,6 ± 0,95	40,4 ± 4,20	138 ± 15,4	5,3 ± 0,3

Poznámka: ^{*)} Popis vzorků půdy viz Tab. 3.2

4.4 Porovnání výsledků analýz rtuti mezi metodami AMA-254 a ICP-MS

Stanovení rtuti metodou AMA-254 a ICP-MS již potvrdilo vynikající shodu s certifikovaným referenčním materiálem, viz tabulka 4.1 a 4.4. Shodnost výsledků stanovení rtuti ve vlastních vzorcích byla posouzena pomocí Lordova u-testu (3.8). Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.9.

Z tabulky je patrné, že výsledky se ve většině případů shodují. Vzorky č. 2 a 5 se sice dle Lordova u-testu neshodují, avšak výsledné hodnoty (s přihlédnutím ke

směrodatným odchylkám) byly nalezeny velmi podobné.

Tabulka 4.9 Porovnání výsledků analýz rtuti mezi metodami ICP-MS a AMA-254

Vzorek sedimentu ^{*)}	Obsah rtuti, mg.kg ⁻¹		Shodnost
	Hg ^{a)}	Hg ^{b)}	
1	0,58 ± 0,05	0,47 ± 0,08	ANO
2	0,71 ± 0,05	0,56 ± 0,07	NE
3	0,13 ± 0,07	0,11 ± 0,001	ANO
4	9,55 ± 0,29	9,80 ± 1,95	ANO
5	0,72 ± 0,03	0,61 ± 0,07	NE
6	0,47 ± 0,01	0,44 ± 0,06	ANO
7	0,19 ± 0,04	0,17 ± 0,01	ANO
Vzorek půdy ^{*)}			
A	0,06 ± 0,02	0,05 ± 0,05	ANO
B	0,10 ± 0,04	0,09 ± 0,01	ANO
C	2,65 ± 0,50	2,60 ± 0,03	ANO
D	28,3 ± 3,08	29,7 ± 2,40	ANO

Poznámka: ^{a)} Obsah rtuti stanovený metodou ICP-MS

^{b)} Obsah rtuti stanovený metodou AMA-254

^{*)} Popis vzorků sedimentu a půdy viz Tab. 3.1 a Tab. 3.2

5 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla zaměřena na stanovení celkového obsahu rtuti, kadmia, olova, chromu, niklu, mědi a arsenu ve vzorcích půd a sedimentů z oblasti města Králíky v Pardubickém kraji. Zde se nachází bývalá skládka nebezpečného odpadu Dolní Lipka a také bývalá továrna na výrobu zářivek Tesla Holešovice s. p. Analýza vzorků byla provedena pomocí hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem a v případě rtuti i jednoúčelovým atomovým absorpčním spektrometrem AMA-254.

Úkolem v první části práce bylo optimalizovat podmínky loužení lučavkou královskou s ohledem na výtěžnost zájmových prvků z certifikovaného referenčního materiálu a také ověřit správnost zvolených metod analýzou certifikovaného referenčního materiálu. Na základě všech experimentálních parametrů bylo zjištěno, že sušení vzorku nemá na koncentraci měřené látky vliv, postačující doba loužení pro navážku vzorku 0,50 g je jeden den, vliv navážky na účinnost loužení je u většiny studovaných prvků rozdílný a skladování výluhu (15 dnů) má dle statistického testování vliv na stanovení olova, chromu, niklu, mědi a arsenu. K přesnějšímu posouzení této problematiky by bylo třeba provést více experimentů při různě zvolených délkách skladování výluhu. Analýzou certifikovaného referenčního materiálu byla u rtuti zjištěna vynikající shoda výsledků nalezených metodami AMA-254 a ICP-MS s certifikovanou hodnotou. Metoda ICP-MS také vykazala shodu certifikované a nalezené hodnoty u kadmia a arsenu. U ostatních prvků s výjimkou niklu byla účinnost loužení uspokojivá, činila více než 80 %, v případě chromu byla výrazně nižší. Testovaná procedura loužení lučavkou královskou za studena je jednoduchá a vhodná pro daný účel.

Cílem další části práce bylo stanovit již zmíněné zájmové prvky ve vzorcích půd a sedimentů. V zemině bývalé skládky Dolní Lipka byl zjištěn značně zvýšený obsah rtuti, kadmia, olova, niklu a mědi. Limitní hodnoty dané vyhláškou [21] byly překročeny u mědi, kadmia a rtuti. Znečištění těžkými kovy bylo částečně nalezeno i v zemině u stěny pěchotního srubu K-S 17. Provedené analýzy prokázaly znečištění v oblasti skládky a potvrzují tak nutnost její sanace, která právě probíhá.

Metodou AMA-254 bylo zjištěno, že ve vzorcích sedimentů nedochází ke ztrátám rtuti během sušení vzorku. Jelikož rtuť je nejtěkavější z celé skupiny sledovaných kovů, lze předpokládat, že ani u ostatních stanovovaných analytů nedochází při sušení sedimentu ke ztrátám. Největší koncentrace rtuti, olova, chromu, niklu a mědi byly v sedimentu nalezeny u výtoku z areálu úpravny kovů (areál bývalé Tesly). Přítomnost vysokých koncentrací niklu v sedimentu v okolí úpravny kovů, jejíž hlavní součástí je provoz chemického niklování svědčí o tom, že se pravděpodobně jedná o stále trvající znečištění a nejen starou ekologickou zátěž. Ve vzorcích sedimentů odebraných dále po toku byly zjištěny snižující se koncentrace těžkých kovů. Celkově byly nalezeny překročené limitní hodnoty dané vyhláškou [20] u rtuti, kadmia, olova, niklu a mědi. Dle vyhlášky [20] není ani jeden z těchto sedimentů vhodný pro použití na zemědělské půdě. Výsledky stanovení rtuti nalezené metodami AMA-254 a ICP-MS byly vyhodnoceny jako shodné či velmi podobné.

Z výsledků je patrné, že areál bývalé Tesly a také skládka Dolní Lipka jsou zdrojem znečištění těžkými kovy v oblasti města Králíky. Dále bude, v rámci projektu, sledován vliv sanačních prací v Dolní Lipce na koncentrace vybraných polutantů ve vzorcích z okolního prostředí a říčního ekosystému. Výsledky této bakalářské práce umožní regionálnímu partneru, kterým je Sdružení obcí Orlicko, odborně zhodnotit rizika skládky pro obyvatelstvo i životní prostředí.

Literatura

- [1] Järup, L.: Hazards of heavy metal contamination. *British medical bulletin* **68**:1, 167–182 (2003).
- [2] Duruibe, J. O.; et al.: Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences* **2**:5, 112–118 (2007).
- [3] Kafka, Z.; Punčochářová, J.: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy* **96**:7, 611–617 (2002).
- [4] Wang, L. K.; et al. (ed.): *Heavy metals in the environment*. Boca Raton, CRC Press 2011.
- [5] Florea, A.; Büsselberg, D.: Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. *Biometals* **19**:4, 419–427 (2006).
- [6] Bencko, V.; Lener, J.; Cikrt, M.: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. 2. přeprac. a dopl. vyd. Praha, Grada Publishing. 1995.
- [7] Adriano, D. C.: *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals*. Springer 2001.
- [8] Makovníková, J.; et al.: Anorganické kontaminanty v půdním ekosystému. *Chemické listy* **100**:6, 424–432 (2006).
- [9] Koplík, R.; Čurdová, E.; Mestek, O.: Specie stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chemické listy* **91**:1, 38–47 (1997).
- [10] Crini, G.; Badot, P. (ed.): *Sorption processes and pollution: Conventional and non-conventional sorbents for pollutant removal from wastewaters*. Presses Univ. Franche-Comté. 2010.
- [11] Fajtl, J.; Tichý, R.; Ledvina, R.: Sladkovodní sedimenty jako chemicky časované bomby. *Chemické listy* **95**:10, 621–629 (2001).
- [12] Sekabira, K.; et al.: Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries. *International Journal of Environmental Science & Technology* **7**:3, 435–446 (2010).

- [13] Wuana, R. A.; OKIEIMEN, F. E.: Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology* [online]. 2011 [cit. 15.7.2014]. Dostupné z URL: <<http://www.hindawi.com/journals/isrn.ecology/2011/402647/>>.
- [14] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: *Chemistry of the elements*. Butterworth-Heinemann 1997.
- [15] Mandal, B. K.; Suzuki, T. K.: Arsenic round the world: a review. *Talanta* **58**:1, 201–235 (2002).
- [16] Nriagu, J. O.: The rise and fall of leaded gasoline. *Science of the total environment* **92**:3, 13–28. (1990).
- [17] Lidsky, T. I.; Schneider, J. S.: Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates. *Brain* **126**:1, 5–19 (2003).
- [18] Houserová, P.; et al.: Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech: Vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení. *Chemické listy* **100**:10, 862–876 (2006).
- [19] Harada, M.: Minamata disease: methylmercury poisoning in Japan caused by environmental pollution. *CRC Critical Reviews in Toxicology* **25**:1, 1–24 (1995).
- [20] Vyhláška č. 257/2009 Sb., o používání sedimentů na zemědělské půdě.
- [21] Vyhláška č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, ve znění pozdějších předpisů.
- [22] Fowler, B. A.; et al. (ed.): *Handbook on the Toxicology of Metals*. Academic Press 2011.
- [23] Soodan, R. K.; Pakade, Y. B.; Nagpal, A.; Katnoria, J. K.: Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review. *Talanta* [online]. 2014 [cit. 4.7.2014]. Dostupné z URL: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914014001313>>.
- [24] Cantle, J. E. (ed.): *Atomic absorption spectrometry*. Elsevier 1986.
- [25] Němcová, I.; Rychlovský, P.; Čermáková, L.: *Spektrometrické analytické metody*. 1. vyd. Praha, Karolinum 1997.

- [26] Černohorský, T.; JANDERA, P.: *Atomová spektroskopie*. Vyd. 1. Pardubice, Univerzita Pardubice 1997.
- [27] Klouda, P.: *Moderní analytické metody: učebnice základů instrumentálních analytických metod*. 1. vyd. Ostrava, Pavel Klouda 1996.
- [28] Száková, J.; et al.: Single-purpose atomic absorption spectrometer AMA-254 for mercury determination and its performance in analysis of agricultural and environmental materials. *Chemical Papers* **58**:5, 311–315 (2004).
- [29] *Pracovní návod pro analyzátor AMA-254*. Praha, Altec, s.r.o. 2002.
- [30] Becker, S.: *Inorganic mass spectrometry: principles and applications*. John Wiley & Sons 2008.
- [31] Thomas, R.: *Practical guide to ICP-MS*. New York, Marcel Dekker 2004.
- [32] Mihaljevič, M.; Strnad, L.; Šebek, O.: Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy* **98**:3, 123–130 (2004).
- [33] Gross, J. H.: *Mass spectrometry: a textbook*. Springer 2004.
- [34] *Mapy*. [online]. 2014 [cit. 5.5.2014]. Dostupné z URL: <<http://www.mapy.cz/>>
- [35] Eckschlager, K.; Horsák, I.; Kodejš, Z.: *Vyhodnocování analytických výsledků a metod*. 1. vyd. Praha, Státní nakladatelství technické literatury 1980.
- [36] JRC's Institute for Reference Materials and Measurements: *Porovnání výsledku měření s certifikovanou hodnotou*. [online]. 2013 [cit. 12.5.2014]. Dostupné z URL: <http://irmm.jrc.ec.europa.eu/reference_materials_catalogue/user_support/erm_application_notes/application_note_1/Documents/erm_application_note_1_czech_rev4.pdf>
- [37] Costley, C. T.; et al.: Determination of mercury in environmental and biological samples using pyrolysis atomic absorption spectrometry with gold amalgamation. *Analytica Chimica Acta* **405**:1, 179–183 (2000).
- [38] Hall, G. M.; et al.: Evaluation of a direct solid sampling atomic absorption spectrometer for the trace determination of mercury in geological samples. *Analyst* **122**:9, 921–924 (1997).

- [39] Moor, Ch.; Lymberopoulou, T.; Dietrich, V. J.: Determination of heavy metals in soils, sediments and geological materials by ICP-AES and ICP-MS. *Microchimica Acta* **136**:3–4, 123–128 (2001).
- [40] Svobodova, Z.; et al.: Assessment of metal contamination in the upper reaches of the Tichá Orlice River. *Czech J. Anim. Sci.* **49**:10, 458–464 (2004).